

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-105473

(43)Date of publication of application : 21.04.1989

(51)Int.Cl.

H01M 6/36

(21)Application number : 62-262117

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1987

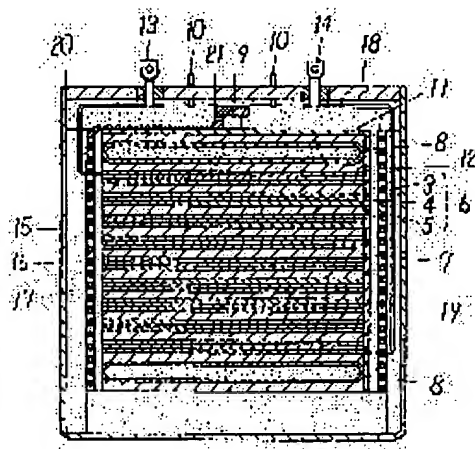
(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSUKE
HARAGUCHI KAZUNORI
FUJIMOTO MASANORI

(54) THERMAL BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow the operation for a long time by providing a heating layer wound with a heating wire containing a heating and flaming agent filled in a metal tube between an inner heat insulating layer and an outer heat insulating layer wound on the side of a stack.

CONSTITUTION: An inner heat insulating layer 15 is arranged on the side of a stack laminated with multiple sheets of element batteries 6 and heating agent pellets 7 in turn, a heating wire 16 containing a heating and flaming agent filled in a metal tube is wound on the inner heat insulating layer 15, an outer heat insulating layer 17 is further provided, the heating wire is heated concurrently with the battery operation. The temperature difference between the stack and a battery case can be made small, the heat transfer quantity is decreased, the flow of the heat quantity required for power generation generated by the stack is suppressed, and a thermal battery easy to manufacture and capable of being operated for a long time is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-105473

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月21日

H 01 M 6/36

C-6821-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 熱電池

⑮ 特 願 昭62-262117

⑯ 出 願 昭62(1987)10月16日

⑰ 発 明 者 山 崎 博 資 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 原 口 和 典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 富 士 本 真 紀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑰ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

2 ページ

明 細 書

1、発明の名称

熱電池

2、特許請求の範囲

(1) リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極層、熔融塩電解質、二硫化鉄を主成分とする正極層からなる素電池と発熱剤ペレットを交互に複数枚積層したスタックの側面に内部断熱層を配し、金属チューブに装填された発熱燃焼剤を有する発熱線で前記内部断熱層を巻回し、さらにその外周に外部断熱層を設けた構成を有する熱電池。

(2) 発熱燃焼剤がタングステンとクロム酸バリウムと過塩素酸カリウムの混合物である特許請求の範囲第1項記載の熱電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウム／二硫化鉄系熱電池を長時間作動させるための保温性向上に関するものである。

従来の技術

熱電池は常温で不活性であるが、高温に加熱すると活性となり、外部へ電力を供給し得るようになる電池で貯蔵形電池の一種である。従って、5～10年あるいはそれ以上の貯蔵後においても製造直後と何ら電池特性が変わらないので緊急用電源に利用されている。また、高温で作動させるために電極反応が進み易いため分極も少ないので大電流放電性に優れ、さらに使用希望時には起動信号を入れると瞬時に電力を取出せる等の特徴を有する。しかし一方では数分以内の短時間しか使用できないという短所を有している。

この課題を克服するために従来から進められて来た研究は、(1)電池系の改良、(2)断熱技術の改良、(3)蓄熱技術の改良である。(1)については、負極カルシウムを用いた Ca/CaCrO_4 系電池から負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた Li/FeS_2 系電池へと転換して、作動温度幅の拡大が図られた。(2)については、従来のアスベストやマイカ主体の天然断熱材から今日では Fiber-Flax ベーパー (Carborundum 社) や M1N-K (Johns -

Manville 社)等の合成の低熱伝導率(例えば $0.03 \text{ Kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$)断熱材へと移り変って来た。さらに(3)については、素電池と発熱剤ペレットからなるスタックの両端の保温層も金属板を用いたり、ただ単に発熱剤量を多く使用するのではなく、凝固潜熱を電池作動の最適温度で効率よく発生させる材料として $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ が蓄熱層に用いられる等改良が進められている。現在、以上(1)~(3)の技術を組合せることによって長時間作動の電池が出現可能となりつつある。

本発明は断熱技術を更に改善するために、上記の材質の改良に加えスタックと電池ケースの間の断熱層に発熱体を設け、スタック温度と電池ケース温度の温度差を小さくして熱流出を抑制しようというもので、従来は以下のような考え方があった。

- (1) 上・下・側部の断熱層に保温用発熱剤を配置し、スタックを包囲する構造。
- (2) 金属電槽の外面に保温用発熱剤を配置し、その外側に断熱材及び金属容器を配置する構造。

スタックで発生した発電に必要な熱量の流出を抑制して、製作容易で長時間の電池作動が可能な熱電池を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

この問題点を解決するため本発明は、素電池と発熱剤ペレットを交互に複数枚積層したスタックの側面に内部断熱層を配し、前記内部断熱層を金属チューブに充填された発熱燃焼剤入り発熱線で巻回し、さらに外部断熱層を設けた構造とし電池作動と同時に発熱線が発熱させるものである。

作用

この構成によれば、従来例でも示されているようにスタック温度と電池ケースの温度差、つまり温度勾配 Δt が小さく出来るので、フーリエの法則により伝熱量 Q は小さくなる。

$$Q = \frac{\Delta t}{l/\lambda A} \quad (\text{フーリエの法則})$$

尚、ここで l は熱流方向の長さ、 λ は物質固有の熱伝導度、 A は伝熱面積である。

また、金属チューブに発熱燃焼剤を入れたもの

発明が解決しようとする問題点

上記(1)は特公昭 48-33467 号公報に開示された構造であり、スタック温度と電池ケースの間の温度差を小さくして熱流出を抑制しようとする考えのベースとなるものであるが、上・下部の板状保温用発熱剤は容易に製造できるが円筒側部用は特公昭 56-21226 号公報に示された方法等のように有機質の結着剤を用いてシート化する必要があるため、分解ガスによって電池内部が高圧となる欠点がある。(2)は特公昭 52-12892 号公報に開示された構造であり、電槽容器を 2 重ケースとしその 2 重ケース間に発熱剤を配置させている。この場合使用中に電池へかかる振動、衝撃等を考慮すると、上記のシート状発熱剤を用いるのが便利であるが、さもないと粉体成型で固める必要があった。いずれの場合も実装技術の点で電池内部が高圧になったり、耐環境性が不十分であったり、また工数がかかり過ぎたりして実用的でなかった。

本発明は、上記のような従来の問題点を解消し、

を細線製造機にて線状に加工することは容易であり、内部断熱層つきスタックに発熱線を巻回することも何ら技術的困難をともしない。更に線の太さ、長さ、発熱量等を任意に製造機に通す回数で変更できるので、必要とする熱量だけスタックに巻回すればよく、またその調整も精度よく出来る。加えて、線状化することで金属チューブ管の中に固く発熱燃焼剤が装填されるので振動、衝撃等厳しい環境条件にさらされても何ら問題とならない。従って、製造容易で、耐環境性に優れた長時間作動用熱電池が構成できることとなる。

実施例

以下本発明の実施例を第 1 図と第 2 図を参照して説明する。

第 1 図は金属チューブに装填された発熱燃焼剤を示す。

図において 1 は発熱燃焼剤で、その成分はタングステン粉末とクロム酸バリウムと過塩素酸カリウムの均一混合物である。本実施例では組成比 50:40:10 (重量%) を用いたが、タング

ステン比を20~85重量%まで変化することによって発熱量、燃焼速度を変化させることが出来る。本成分は線状に加工する時に加わる摩擦熱でも発火しない性質を有するが、 Zr/PbO_2 や $B/KClO_4$ 等は発火するので用いることが出来ない。2は金属チューブで外径10mm、内径6mm、高さ300mmの銅、真鍮、鉛、アルミニウム等の比較的軟質の金属チューブに発熱燃焼剤1を粉末で入れタッピングを加えながら充填していく。この供試体を細線製造機に通し、徐々に細く、長く伸ばしていき、最終的に直径1.2mmの線径に仕上げる。

第2図は本発明を用いた積層形熱電池の断面構造図で、3はリチウムまたはリチウム合金($LiAl$, $LiSi$ 等)の負極層、4は $LiCl-KCl$ (47:53重量%, 融点352℃)と酸化マグネシウム(MgO)の混合成型体の電解質層、5は二硫化鉄(FeS_2)と前記電解質物質からなる正極層で、この3層を1体とした直径75mmの素電池6である。7は発熱剤ペレットで鉄粉と過塩素酸カリウム(88:12重量%)の混合物を加圧成型にてペレット状とし

たもので、素電池6と交互に任意数積層してスタックとする。は蓄熱層で例えば硫酸リチウムと塩化ナトリウムの熔融塩を金属容器中に熔融注入し後に密封した層でありスタックの上下に配置させる。9は電気式点火器でそのリード線は一对の起動用端子10に接続され、この端子よりパルス電流を通電すると火炎を発してヒートパッド11を燃焼し、更に導火帯12に燃焼伝ばさせる。13, 14は一对の電力用出力端子でスタックの上部と下部から引出したリード線をそれぞれ接続する。

15はスタックに直接巻回された厚み1mmの内部断熱層で、Fiber-Flax[®]という $Al_2O_3-SiO_2$ 合成繊維ペーパーや耐熱樹脂からなり、16は第1図の発熱線を内部断熱層15付きスタックに必要巻数だけ巻回した発熱線で、本例では20回巻き、発熱線から2450Cal発生するよう設計した。17は厚さ5mmの外部断熱層でMIN-K[®]と呼ばれる特殊な高性能断熱材を用いた。18はガラスハーメチックシール端子からなる起動端子

10と出力端子13, 14を取付けた電池蓋、19は電池ケースで、溶接封口部20をTIG溶接にて完全気密とする。尚21は発熱線16の着火口である。

この電池の起動順序を述べると、まず起動端子10から500mA, 3msの電流を通電すると点火器9が火炎を発して、発熱線着火口21とヒートパッド11を同時に着火し、ヒートパッド11は燃焼しさらに導火帯12に燃え移り燃焼伝ばしながら各層の発熱剤ペレット7を次々に着火せしめ、そして燃焼反応を起こして素電池6を発電させ、蓄熱層8を加熱熔融させる。素電池は約2.1V/セルを発電し全体として38Vが得られ出力端子13, 14を介して電力を供給する。

一方、発熱線は着火口21から約5mを燃焼時間1分間かけて燃焼して、内部断熱層と外部断熱層間で発熱する。このためスタック温度と発熱線部分の温度が小さくなりフーリエの法則の Δt は小さくなって内部断熱層15からの熱流出は抑制され、スタック温度は作動温度幅間を長時間保

持する。

次に本実施例の効果を従来例と比較して述べる。下表は素電池直径75mm、電池外径90mm、電池高さ90mmの形状における、50mA/cdの放電電流密度の時、最大電圧値の75%維持までの放電寿命(秒)とエネルギー密度(Wh/l)を求めたものである。

項 目	本 実 施 例	従 来 例
放 電 寿 命	2100	1450
エ ネ ル ギ ー 密 度	85	75

発明の効果

以上の説明から明らかなように、スタックの側面に巻回した内部断熱層と外部断熱層の間に、金属チューブに充填された発熱燃焼剤入り発熱線を巻回した発熱層を設けた構成にすると、スタック温度の保持時間が延長され放電寿命が大幅に改良

出来るようになり、エネルギー密度も向上した長時間作動形の熱電池を提供することが出来るという効果が得られる。

1 ... 発熱燃焼剤
2 ... 金属チューブ

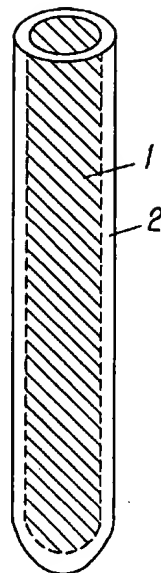
第 1 図

4、図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例における線状化加工前の金属チューブに装填された発熱燃焼剤の断面図、第 2 図は本発明の発熱線を使用した積層形熱電池の縦断面図である。

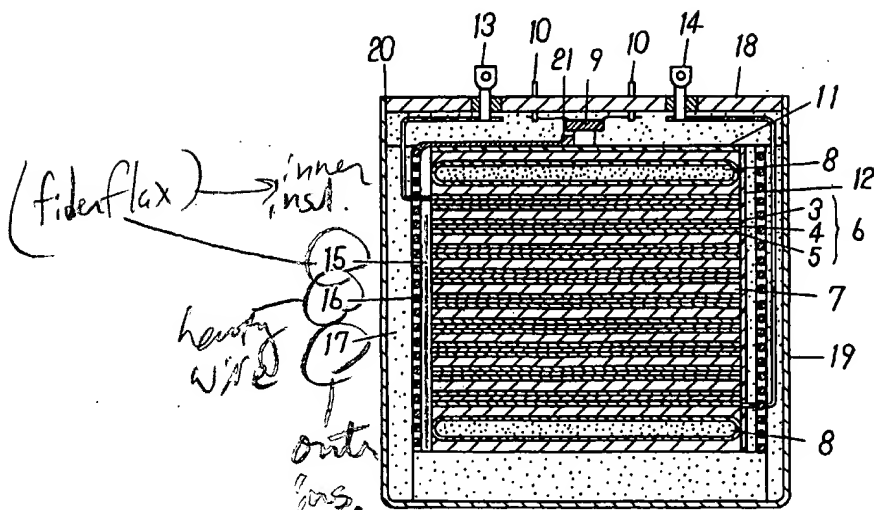
6 ... 素電池、7 ... 発熱剤ペレット、8 ... 点火器、15 ... 内部断熱層、16 ... 発熱線、17 ... 外部断熱層、21 ... 発熱線着火口。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか 1 名



- | | |
|---------------|-----------------|
| 3 ... 負極層 | 12 ... 導火帯 |
| 4 ... 電解質層 | 13, 14 ... 出力端子 |
| 5 ... 正極層 | 15 ... 内部断熱層 |
| 6 ... 素電池 | 16 ... 発熱線層 |
| 7 ... 発熱剤ペレット | 17 ... 外部断熱層 |
| 8 ... 蓄熱剤 | 18 ... 電池蓋 |
| 9 ... 点火器 | 19 ... 電池ケース |
| 10 ... 起動用端子 | 20 ... 溶接針口部 |
| 11 ... ヒートパッド | 21 ... 発熱線着火口 |

第 2 図



DERWENT-ACC-NO: 1989-162229

DERWENT-WEEK: 198922

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium-iron-di:sulphide thermo:battery with cell stack
- whose side wall has heat isolation layer around which
metal tube filled with heat-generating material is wound
NoAbstract Dwg 2/2

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0262117 (October 16, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 01105473 A	April 21, 1989	N/A	000 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01105473A	N/A	1987JP-0262117	October 16, 1987

INT-CL (IPC): H01M006/36

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E02;

EPI-CODES: X16-A02A; X16-A03A;